

## 明細書

印刷配線板用樹脂組成物、プリプレグ、積層板、  
及びこれを用いたプリント配線板

## 技術分野

本発明は、電気用積層板の製造に用いられる印刷配線板用エポキシ樹脂組成物、印刷配線板用プリプレグおよびこれを用いた電子機器等に用いられる印刷配線板用積層板、プリント配線板、多層プリント配線板に関するものである。

## 背景技術

印刷配線板用エポキシ樹脂の硬化剤としては、従来からD I C Y（ジシアンジアミド）が用いられてきた。しかし近年のプリント配線板の高密度配線化に伴い、長期絶縁信頼性の優れた（C A Fが発生し難い）材料や鉛フリーはんだに対応するために熱分解温度の高い材料が求められるようになり、これらの特性に優れているフェノール系硬化剤が用いられるようになってきた。

しかし、フェノール系硬化剤は、ガラス基材への含浸性が悪く、プリプレグの外観が悪いといった問題があった。

プリプレグの外観改良については、特公平07-48586号公報や特公平07-68380号公報においてプリプレグの製造時にテトラプロモビスフェノールAとビスフェノールA型エポキシ樹脂及びノボラック型エポキシ樹脂とを反応させることにより、プリプレグへの含浸性を改善した例や、特許第3395845号公報において、軟化点60℃～90℃のビスフェノールノボラック樹脂を用いることによるプリプレグの外観改良等が挙げられる。

## 発明の開示

本発明者らは、フェノール硬化樹脂積層板用プリプレグにおいて、特定のシリカフィラーを用いることにより、プリプレグの外観改良に効果のあることを見出し、本発明に到達した。

従来、フィラー（充填材）は、積層板の低 $\alpha$ 化や高剛性化、あるいは低吸水性を実現するために用いられることは良く知られている。具体的には特開平06-216484号公報のように比表面積が小さく（ $0.2\text{ m}^2/\text{g} \sim 2.0\text{ m}^2/\text{g}$ ）、球状の無機充填材を用いることによって低吸水性を達成していた。

しかし、本発明者らは、フェノール系硬化剤を用いたエポキシ樹脂系において特定形状で、所定範囲の平均粒径、所定範囲の比表面積をもつシリカフィラーを含有させることにより、見かけの樹脂粘度を上昇させて乾燥機内での樹脂タレを抑制し、且つ、局部的には樹脂そのものの粘度は増加していないため補強材への浸透性は損なわれず、プリプレグの外観を改良できることを見いだすに至った。

本発明は、上記の問題を鑑みてなされたもので、その目的とするところは耐熱性に優れたフェノール系硬化剤を使用する系において、良好な外観を呈するプリプレグを提供することであり、更に、上記プリプレグを用いた金属箔張積層板を提供し、その金属箔張積層板を用いたプリント配線板を提供することにある。

## 発明の概要

上記目的を達成するために、本発明の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、硬化促進剤およびシリカフィラーからなるエポキシ樹脂組成物であって、該シリカフィラーとして形状が少なくとも2面以上の平面を有し、平均粒径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、且つ、比表面積が $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のシリカフィラーを用いることを特徴とする印刷配線板用エポキシ樹脂組成物である。

本発明の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、好ましくは、形状が少なくとも2面以上の平面を有し、平均粒径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、且つ、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のシリカフィラーを使用している。

本発明の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、好ましくは、上記シリカフィラーを樹脂固形分に対して3重量%以上80重量%以下含有している。

本発明の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、好ましくは、上記シリカフィラーとして、電気伝導度が $15\text{ }\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下のものを使用している。

本発明の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、上記シリカフィラーとして、好まし

くは、1800℃以上の温度で熔融し、ガラス化したものを使用している。

本発明の別の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、好ましくは、臭素含有率がシリカフィラーを含まない樹脂固形分に対して5重量%以上20重量%以下であり、2官能フェノール類とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを反応させたエポキシ樹脂含有率がエポキシ樹脂固形分全体に対して40重量%以上100重量%以下のものを使用している

本発明の別の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、好ましくは、臭素含有率がシリカフィラーを含まない樹脂固形分に対して5重量%以上20重量%以下であり、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂含有率がエポキシ樹脂固形分全体に対して40重量%以上100重量%以下のものを使用している。

本発明の別の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、好ましくは、臭素含有率がシリカフィラーを含まない樹脂固形分に対して5重量%以上20重量%以下であり、ノボラック型エポキシ樹脂含有率がエポキシ樹脂固形分全体に対して40重量%以上100重量%以下のものを使用している。

本発明の別の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、臭素を含有していない。

本発明のプリプレグは、上記印刷配線板用エポキシ樹脂組成物を補強材に含浸・乾燥させ、Bステージ化して作製される。

本発明の積層板は、上記プリプレグを金属箔表面に張り合わせ、加熱・加圧して作製される。

本発明のプリント配線板は、上記金属箔張積層板を用いて作製される。

#### 発明の詳細な開示

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明に用いる印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、硬化促進剤、シリカフィラーを含有することが必要であり、有機溶媒、その他、必要に応じてUV遮蔽剤や蛍光発光剤等を含有しても良い。

エポキシ樹脂としては特に限定されるものではなく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂等の2官能エポキシ樹脂、あるいはそれらの臭素化タイプ、クレゾール

ノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、あるいはそれらの臭素化タイプ、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等のビフェニル型エポキシ樹脂、3官能型エポキシ樹脂や4官能型エポキシ樹脂等の多官能型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂、あるいはそれらの臭素化タイプ等を用いることができ、これらは単独、若しくは2種以上混合して使用しても良い。

上記臭素化エポキシ樹脂として、臭素含有率を樹脂固形分全体（シリカフィラーを含まない）に対して5重量%以上20重量%以下とし、2官能フェノール類とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを反応させたエポキシ樹脂の含有率をエポキシ樹脂固形分全体に対して40重量%以上100重量%以下とすると、硬化物としてコストと難燃性のバランスの優れたものが得られ、好ましい。

又、臭素化エポキシ樹脂として、臭素含有率を樹脂固形分全体（シリカフィラーを含まない）に対して5重量%以上20重量%以下とし、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂の含有率をエポキシ樹脂固形分全体に対して40重量%以上100重量%以下とすると、硬化物の難燃性を確保しつつ低吸湿化が図れるので好ましい。

又、臭素化エポキシ樹脂で、臭素含有率を樹脂固形分全体（シリカフィラーを含まない）に対して5重量%以上20重量%以下とし、ノボラック型エポキシ樹脂の含有率をエポキシ樹脂固形分全体に対して40重量%以上100重量%以下とすると、硬化物のガラス転移温度が高くなり、難燃性も確保できるため好ましい。

又、臭素を含有しないエポキシ樹脂を用いたものはいわゆるハロゲンフリーで、環境負荷が少なく、好ましい。

本発明の硬化剤であるフェノールノボラック樹脂としては、特に限定はされないが、例えばフェノール、クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒドを反応させて得られるフェノールノボラック樹脂や、ビスフェノールA等のビスフェノール類とホルムアルデヒドを反応させて得られるビスフェノールノボラック樹脂が挙げられ、これらは単独で使用しても良く、若しくは2種以上併用しても良い。

又、硬化剤であるフェノールノボラック樹脂を、本発明のエポキシ樹脂組成物の1成分として混合する場合、エポキシ基とフェノール性水酸基との当量比を1 : 1.2

～1 : 0.7の範囲とすることで、硬化物のガラス転移温度やピール強度等性能のバランスが良くなり、好ましい。

本発明の有機溶媒としては、メチルエチルケトンやシクロヘキサノン等のケトン類や、メトキシプロパノール等のセロソルブ類を使用するのが好ましい。

本発明の硬化促進剤としては、特に限定するものではないが、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、ベンジルジメチルアミン等の三級アミン類、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類、イミダゾールシラン類が例示でき、これらは単独で用いても良く、2種類以上併用しても良い。

本発明のシリカフィラーとしては、形状が少なくとも2面以上の平面を有し、平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下で、且つ、比表面積が $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものが用いられる。

上記シリカフィラーの形状は、少なくとも2面以上の平面を有するもので、いわゆる球体ではなく、例えば破碎によって得られる不定形なものが挙げられる。

上記シリカフィラーにおいて、同様の粒径で比表面積が $8\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものは樹脂の見かけの粘度上昇が少なく、乾燥時の樹脂タレ抑制効果が見られない。又、比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ を超えるものは工業製品としては見当たらないため使用できない。

上記シリカフィラーの添加量は、樹脂固形分全体に対して3重量%以上80重量%以下であることが好ましい。

上記シリカフィラーの添加量が3重量%未満の場合、添加するメリットが発揮できない場合があり、80重量%を超えた場合は基板としてのピール強度やドリル加工性に問題が発生する可能性がある。

又、上記シリカフィラーの電気伝導度は、絶縁信頼性を確保するため、 $15\mu\text{s}/\text{cm}$ （マイクロジーメンズ/センチメートル）以下であることが好ましい。

又、上記シリカフィラーは、 $1800^\circ\text{C}$ 以上の温度で熔融しガラス化したものが、硬化物の熱膨張率を低下させる効果があり、好ましい。又有害物質である結晶質が削除できるため、好ましい。

又、上記シリカフィラーは、シランカップリング剤等で表面処理を施し、樹脂とシ

リカフィラーとの界面強度を増すのが好ましい。

本発明の印刷配線板用プリプレグは、例えば上記の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物を、前述した有機溶媒によってワニス化してガラスクロスに含浸し、120℃～180℃の乾燥機中でプリプレグの硬化時間が60秒以上180秒以下になるように乾燥させることによって半硬化状態（Bステージ）にすることにより製造することができる。

本発明の印刷配線板用積層板は、例えば、上記プリプレグを所要枚数重ね、これを140℃～200℃、0.98MPa～4.9MPa（メガパスカル）の条件化で加熱・加圧して積層成形することによって、製造することができる。

このとき、所要枚数重ねた印刷配線板用プリプレグの片側、又は両側に金属箔を重ねて積層成形することにより、プリント配線板に加工するための金属箔張り積層板を製造することができる。ここで、金属箔としては銅箔、銀箔、アルミニウム箔、ステンレス箔等が用いられる。

そして、上記のようにして製造した印刷配線板用積層板の外層に回路形成（パターン形成）することによって本発明のプリント配線板を製造することができる。具体的には、例えば金属箔張り積層板の外層の金属箔に対してサブトラクティブ法等を行うことによって回路形成することができ、プリント配線板に仕上げることができる。

又、印刷配線板用プリプレグ、印刷配線板用積層板、及びプリント配線板のうち少なくとも何れかを用いて積層成形することによって多層プリント配線板を製造することができる。具体的には、例えば上記のように回路形成して仕上げたプリント配線板を内層用基板として用い、この内層用基板の片側、又は両側に所要枚数の印刷配線板用プリプレグを重ねると共にその外側に金属箔を配置し、金属箔の金属箔側を外側に向けて配置し、これを加熱・加圧して積層成形することによって多層積層板を製造することができる。このとき、成形温度は150℃～180℃の範囲に設定しておくことが望ましい。

又、ワニス化したエポキシ樹脂組成物を金属箔上にバーコーターを用いて塗布した後、160℃で約10分程度乾燥することにより、樹脂付き金属箔を製造することができる。

実施例

以下、本発明を、実施例を用いて具体的に説明する。

まず、使用したエポキシ樹脂、硬化剤、シリカフィラー、硬化促進剤、添加剤、有機溶媒を順に示す。

エポキシ樹脂として、以下のものを使用した。

エポキシ1：大日本インキ化学工業製 Epiclon 153-60M

エポキシ当量400 g/eq、臭素含有量48%（臭素化エポキシ樹脂）

エポキシ2：Shell製 EPON 1124-A-80

エポキシ当量435 g/eq、臭素含有量19.5%（2官能フェノール類とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを反応させたエポキシ樹脂）

エポキシ3：大日本インキ化学工業製 Epiclon 1120-80M

エポキシ当量485 g/eq、臭素含有量20%（2官能フェノール類とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを反応させたエポキシ樹脂）

エポキシ4：日本化薬製 BREN-S

エポキシ当量285 g/eq、臭素含有量35.5%  
（臭素化エポキシ樹脂）

エポキシ5：東都化成製 YDCN-703

エポキシ当量210 g/eq（ノボラック型エポキシ樹脂）

エポキシ6：大日本インキ化学工業製 HP-7200H

エポキシ当量280 g/eq（ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）

エポキシ7：大日本インキ化学工業製 Epiclon 850

エポキシ当量190 g/eq（ビスフェノールA型エポキシ樹脂）

エポキシ8：大日本インキ化学工業製 Epiclon N660

エポキシ当量210 g/eq（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）

硬化剤として、以下のものを使用した。

硬化剤1：ジャパンエポキシレジン製 YLH129B70

ビスフェノールA型ノボラック、水酸基当量118 g/eq

硬化剤2：大日本インキ化学工業製 TD-2093

フェノールノボラック、水酸基当量105 g/eq

硬化剤3：大日本インキ化学工業製 VH-4170

ビスフェノールA型ノボラック、水酸基当量118 g/e q

硬化剤4：大日本インキ化学工業製 TD-2090

フェノールノボラック、水酸基当量105 g/e q

硬化剤5：郡栄化学工業製 レジトップPSM-4324

フェノールノボラック、水酸基当量105 g/e q

硬化剤6：大日本インキ化学工業製 LA-7052

変性フェノールノボラック、水酸基当量120 g/e q

シリカフィラーとして、以下のものを使用した。

シリカフィラー1：デンカ製 FS-2DC

熱処理有り、平均粒径；2.0  $\mu\text{m}$ 、比表面積；11.4  $\text{m}^2/\text{g}$

形状；破碎、電気伝導度；5.1  $\mu\text{s}/\text{cm}$

シリカフィラー2：龍森製 クリスタライト 5X

熱処理無し、平均粒径；1.5  $\mu\text{m}$ 、比表面積；16.5  $\text{m}^2/\text{g}$

形状；破碎、電気伝導度；2  $\mu\text{s}/\text{cm}$

シリカフィラー3：龍森製 ヒューズレックス AS-1

熱処理有り、平均粒径；3.0  $\mu\text{m}$ 、比表面積；16.2  $\text{m}^2/\text{g}$

形状；破碎、電気伝導度；1  $\mu\text{s}/\text{cm}$

シリカフィラー4：龍森製 ヒューズレックス WX

熱処理有り、平均粒径；1.2  $\mu\text{m}$ 、比表面積；15.3  $\text{m}^2/\text{g}$

形状；破碎、電気伝導度；7  $\mu\text{s}/\text{cm}$

シリカフィラー5：デンカ製 FS-30

熱処理有り、平均粒径；6.1  $\mu\text{m}$ 、比表面積；4.5  $\text{m}^2/\text{g}$

形状；破碎、電気伝導度；2.8  $\mu\text{s}/\text{cm}$

シリカフィラー6：アドマテックス製 SO-C2

熱処理有り、平均粒径；0.5  $\mu\text{m}$ 、比表面積；8  $\text{m}^2/\text{g}$

形状；球状、電気伝導度；7.8  $\mu\text{s}/\text{cm}$

なお、比表面積はBET法による測定値、平均粒径はレーザー回折法により求めたd50の値とした。又、電気伝導度は、試料10gを100mlの精製水に加え、30分間振動後、抽出水を伝導度計にて測定した。



硬化促進剤としては以下のものを使用した。

促進剤 1 : 四国化成製 2-エチル-4-メチルイミダゾール

添加剤としては以下のものを使用した。

添加剤 1 : 大八化学工業製 PX-200 (難燃剤)

有機溶媒としては以下のものを使用した。

有機溶媒 1 : メチルエチルケトン

有機溶媒 2 : メトキシプロパノール

#### [実施例 1～10]、[比較例 1～3]

表 1 に示した物質を、表 1 に示した所定量 (単位 ; 重量部) を配合し、約 90 分間攪拌した後、ナノミルにてワニス中のシリカフィラーを均一に分散させ、実施例 1～10、比較例 1～3 の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物 (ワニス) を得た。

なお、エポキシ樹脂組成物の臭素含有率は以下の方法により算出した。

{(各エポキシ樹脂の臭素含有率×固形分での配合量) の合計} を各エポキシ樹脂、硬化剤の固形分配合量の合計で割って 100 を掛ける。

〈印刷配線板用プリプレグの製造方法〉 実施例 1～10、及び比較例 1～3 で得られた印刷配線板用樹脂組成物のワニスを、厚さ 0.2 mm のガラスクロス (日東紡 (株) 製「WEA7628」) にそれぞれ含浸させ、乾燥機中 (120℃～180℃) でプリプレグの硬化時間が 60 秒以上 180 秒以下、樹脂量が 40 重量%あるいは 50 重量%になるように乾燥させることによって半硬化状態 (B ステージ) の印刷配線板用プリプレグを製造した。

〈印刷配線板用積層板の製造方法〉 上記のようにして得られた印刷配線板用プリプレグの樹脂量 40 重量%品を、4 枚あるいは 5 枚準備し、それらの両面に銅箔を重ね、これを 140℃～180℃、0.98 MPa～3.9 MPa の条件でプレスにより加熱・加圧して積層成形することによって板厚 0.8 mm あるいは 1.0 mm の銅張り積層板を製造した。積層成形時の加熱時間は、印刷配線板用プリプレグ全体の温度が 160℃以上となる時間が少なくとも 60 分間以上となるように設定した。なお、銅箔としては、古河サーキットフォイル (株) 製「GT」(厚さ ; 18 μm) を用いた。

以上のようにして得られた印刷配線板用プリプレグ、印刷配線板用積層板について、

次に示すような物性評価を行った。結果を表 2 に示した。

〈プリプレグ外観〉上記の製造方法によって得られた印刷配線板用プリプレグの樹脂量 50 重量%品の外観を目視により観察した。

〈ガラス転移温度〉上記で得られた印刷配線板用積層板の銅箔をエッチングにより除去し、IPC-TM-650 の 2.4.25 項に従い、DSC 法により測定した。

〈難燃性〉難燃性の評価は、板厚 0.8 mm の銅張り積層板から表面の銅箔をエッチングにより除去し、これを長さ 125 mm、幅 13 mm に切断し、UL 法 (UL 94) 垂直燃焼試験に従って行った。

〈硬化時間測定〉上記によって作成したプリプレグをもみほぐして粉末とし、ガラス繊維等の異物を取り除くため、60 メッシュのフィルターを通した後、JIS-C 6521 の 5.7 項に従って測定した。

〈吸水率測定〉吸水率の評価は、板厚 1.0 mm の銅張り積層板から表面の銅箔をエッチングにて除去し、これを 50 mm 角に切断したものをを用い、PCT 3 気圧、3 時間で処理し、下記計算式にて吸水率を求めた。

$$\text{吸水率} = \{ (\text{処理後の重量} - \text{初期重量}) / \text{初期重量} \} \times 100 \quad (\%)$$

〈銅箔ピール強度〉銅箔ピール強度は、板厚 1.0 mm の銅張り積層板を JIS-C 6481 に準じて測定した。

〈評価結果〉表 2 に見られるように、形状が少なくとも 2 面以上の平面を有し、平均粒径が  $0.3 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下で、且つ、比表面積が  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、好ましくは  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以下のシリカフィラーを含有している実施例 1～10 は、シリカフィラーが添加されていない比較例 1 や上記範囲外のシリカフィラーが添加されている比較例 2、比較例 3 と比較してプリプレグの外観が良好であることを示した。

【表 1】

組成物	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3
エポキシ樹脂	エポキシ1	41.7	16.7	66.7	41.7				41.7	66.7			
	エポキシ2		112.5		112.5						112.5	112.5	112.5
	エポキシ3	112.5				112.5							
	エポキシ4		25.0			25.0			25.0				
	エポキシ5	10.0		60.0	10.0					60.0	10.0	10.0	10.0
	エポキシ6		50.0			50.0			50.0				
	エポキシ7						100.0						
	エポキシ8							100.0					
硬化剤	硬化剤1		41.1						38.8				
	硬化剤2			40.5									
	硬化剤3	27.6									27.6	27.6	27.6
	硬化剤4		34.6			34.6	55.3			40.5			
	硬化剤5				26.7								
	硬化剤6							95.2					
添加剤	添加剤1						40.0						
硬化促進剤	促進剤1	0.128	0.067	0.128	0.070	0.060	0.067	0.150	0.120	0.070	0.056	0.128	0.128
シリカフィラー	シリカフィラー1			70.3			48.6						
	シリカフィラー2	25.5						15.7	111.0				
	シリカフィラー3		26.9			31.7							
	シリカフィラー4			19.3		13.5				182.6			
	シリカフィラー5										25.5		
	シリカフィラー6											25.5	
有機溶媒	有機溶媒1	17.0	18.0	-	25.0	22.7	18.0	75.0	43.0	45.0	50.0	18.5	17.0
	有機溶媒2	26.0	38.2	28.0	25.0	22.7	38.2	25.0	-	45.0	60.0	18.5	26.0
臭素含有率(%) (樹脂固形分全量に對し)		14.1%	15.5%	17.4%	13.7%	13.9%	15.5%	0.0%	0.0%	15.0%	13.7%	14.1%	14.1%

注)

	メーカー	商品名	エポキシ当量	臭素含有量	備考		
エポキシ1	大日本インキ化学工業	Epilcon 153-60M	400g/eq	48.0%	臭素化エポキシ樹脂		
エポキシ2	Shell	EPON1124-A-80	435g/eq	19.5%	2官能フェノール類とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを反応させたエポキシ樹脂		
エポキシ3	大日本インキ化学工業	Epilcon1120-80M	485g/eq	20.0%	2官能フェノール類とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを反応させたエポキシ樹脂		
エポキシ4	日本化薬	BREN-S	285g/eq	35.5%	臭素化エポキシ樹脂		
エポキシ5	東都化成	YDCN-703	210g/eq	-	ノブラック型エポキシ樹脂		
エポキシ6	大日本インキ化学工業	HP-7200H	280g/eq	-	ジシクロベンタジエン型エポキシ樹脂		
エポキシ7	大日本インキ化学工業	Epilcon 850	190g/eq	-	ビスフェノールA型エポキシ樹脂		
エポキシ8	大日本インキ化学工業	Epilcon N860	210g/eq	-	クレゾールノブラック型エポキシ樹脂		
	メーカー	商品名	水酸基当量		備考		
硬化剤1	ジャパンエポキシレジン	YLH129B70	118g/eq		ビスフェノールA型ノブラック		
硬化剤2	大日本インキ化学工業	TD-2093	105g/eq		フェノールノブラック		
硬化剤3	大日本インキ化学工業	VH-4170	118g/eq		ビスフェノールA型ノブラック		
硬化剤4	大日本インキ化学工業	TD-2090	105g/eq		フェノールノブラック		
硬化剤5	郡栄化学工業	レソトップPSM-4324	105g/eq		フェノールノブラック		
硬化剤6	大日本インキ化学工業	LA-7052	120g/eq		変性フェノールノブラック		
	メーカー	商品名					
添加剤1	大八化学工業製	PX-200(難燃剤)					
	メーカー	商品名					
促進剤1	四国化成製	2-エチル-4-メチルイミダゾール					
	メーカー	商品名	熱処理	平均粒径	比表面積	形状	電気伝導度
シリカフィラー1	デンカ	FS-2DC	有り	2.0μm	11.4m <sup>2</sup> /g	破碎	5.1μs/cm
シリカフィラー2	龍森	クリスタイト 5X	無し	1.5μm	16.5m <sup>2</sup> /g	破碎	2.0μs/cm
シリカフィラー3	龍森	ヒューズレックス AS-1	有り	3.0μm	16.2m <sup>2</sup> /g	破碎	1.0μs/cm
シリカフィラー4	龍森	ヒューズレックス WX	有り	1.2μm	15.3m <sup>2</sup> /g	破碎	7.0μs/cm
シリカフィラー5	デンカ	FS-30	有り	6.1μm	4.5m <sup>2</sup> /g	破碎	2.8μs/cm
シリカフィラー6	アドマックス	SO-C2	有り	0.5μm	8.0m <sup>2</sup> /g	球状	7.8μs/cm
有機溶媒1	メチルエチルケトン						
有機溶媒2	メトキシプロピレノール						

【表 2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3
シリカフィラー	添加量	20部	20部	15部	50部	25部	10部	30部	10部	80部	130部	無し	20部	20部
	平均粒径( $\mu\text{m}$ )	1.5	3.0	1.2	2.0	3.0	1.2	2.0	3.0	1.5	1.2	-	6.1	0.5
	比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	16.5	16.2	15.3	11.4	16.2	15.3	11.4	16.2	16.5	15.3	-	4.5	8.0
	形状	破砕	破砕	破砕	破砕	破砕	破砕	破砕	破砕	破砕	破砕	-	破砕	球状
	熱処理	無し	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	無し	有り	-	有り	有り
	電気伝導度( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	2.0	1.0	7.0	5.1	1.0	7.0	5.1	1.0	2.0	7.0	-	2.8	7.8
評価結果	プリプレグ外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	樹脂外有	樹脂外有	樹脂外有
	可燃性	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O
	T <sub>g</sub> (DSC)	137°C	165°C	135°C	175°C	140°C	165°C	113°C	160°C	165°C	175°C	137°C	137°C	137°C
	吸水率(%)	0.47	0.31	0.51	0.30	0.45	0.36	0.61	0.40	0.25	0.20	0.60	0.47	0.47
	銅箔ピール(KN/m)	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	0.8	1.2	1.2	1.2

## 産業上の利用可能性

本発明の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、硬化促進剤からなる樹脂組成物において、形状が少なくとも2面以上の平面を有し、平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下で、且つ、比表面積が $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下のシリカフィラーを用いたことで、見かけの樹脂粘度を上昇させて乾燥機内での樹脂タレを抑制し、且つ、局部的には樹脂そのものの粘度は増加していないため補強材への浸透性は損なわれず、プリプレグの外観を改良する効果を得ることができる。

本発明の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物において、形状が少なくとも2面以上の平面を有し、平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下で、且つ、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下のシリカフィラーを、樹脂固形分に対して3重量%以上80重量%以下含有させたことで、見かけの樹脂粘度を上昇させて乾燥機内での樹脂タレを抑制し、且つ、局部的には樹脂そのものの粘度は増加していないため補強材への浸透性は損なわれず、プリプレグの外観を改良する効果を得ることができる。

本発明の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、シリカフィラーとして、電気伝導度が $15\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下のものを使用することにより、長期絶縁信頼性の優れたものが得られる。

本発明の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、シリカフィラーとして、 $1800^\circ\text{C}$ 以上の温度で熔融し、ガラス化したものを使用することにより有害物質である結晶質を削除することができる。

## 請求の範囲

1. エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、硬化促進剤およびシリカフィラーからなるエポキシ樹脂組成物であって、該シリカフィラーとして形状が少なくとも2面以上の平面を有し、平均粒径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下で、且つ、比表面積が $8\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下のシリカフィラーを用いることを特徴とする印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。
2. 請求項1記載のシリカフィラーとして、形状が少なくとも2面以上の平面を有し、平均粒径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下で、且つ、比表面積が $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下のシリカフィラーを用いることを特徴とする請求項1記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。
3. 請求項1又は請求項2記載のシリカフィラーの添加量が、樹脂固形分に対して3重量%以上80重量%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。
4. 請求項1記載のシリカフィラーとして、電気伝導度が $15\ \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下のシリカフィラーを用いることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。
5. 請求項1又は請求項2記載のシリカフィラーとして、 $1800^\circ\text{C}$ 以上の温度で熔融し、ガラス化したシリカフィラーを用いることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。
6. 前記エポキシ樹脂組成物として、臭素含有率がシリカフィラーを含まない樹脂固形分に対して5重量%以上20重量%以下であり、且つ、2官能フェノール類とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを反応させて得られるエポキシ樹脂の含有率がエポキシ樹脂固形分全体に対して40重量%以上100重量%以下であるエポキシ樹脂を用いることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。
7. 前記エポキシ樹脂組成物として、臭素含有率がシリカフィラーを含まない樹脂固形分に対して5重量%以上20重量%以下であり、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂含有率がエポキシ樹脂固形分全体に対して40重量%以上100

重量%以下であるエポキシ樹脂組成物を用いることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。

8. 前記エポキシ樹脂組成物として、臭素含有率がシリカフィラーを含まない樹脂固形分に対して 5 重量%以上 20 重量%以下であり、且つノボラック型エポキシ樹脂含有率がエポキシ樹脂固形分全体に対して 40 重量%以上 100 重量%以下であるエポキシ樹脂組成物を用いることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。

9. 前記エポキシ樹脂組成物が、臭素を含有していないエポキシ樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。

10. 請求項 1 乃至請求項 9 のいずれかに記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物を補強材に含浸・乾燥させ、B ステージ化して作製されてなることを特徴とする印刷配線板用プリプレグ。

11. 請求項 10 記載のプリプレグを金属箔表面に張り合わせ、加熱・加圧して作製されてなることを特徴とする印刷配線板用積層板。

12. 請求項 11 記載の印刷配線板用積層板を用いて作製されてなることを特徴とするプリント配線板。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004723

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/62, H05K1/03, 610

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/00-59/72, H05K1/03-1/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL, Derwent

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-102758 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 April, 2001 (13.04.01), Full text (Family: none)	1-4, 8-12 6-7
Y	JP 9-136943 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 27 May, 1997 (27.05.97), Full text (Family: none)	6
Y	JP 2003-20327 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 24 January, 2003 (24.01.03), Full text (Family: none)	7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June, 2004 (14.06.04)

Date of mailing of the international search report

29 June, 2004 (29.06.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004723

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-149577 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Full text (Family: none)	1-6, 8-12
A	JP 2003-128877 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 11-269355 A (Taiyo Ink Seizo Kabushiki Kaisha), 05 October, 1999 (05.10.99), Full text & US 6177490 B1	1-12



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>7</sup> C08G59/62, H05K1/03 610

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>7</sup> C08G59/00-59/72, H05K1/03-1/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL Derwent

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-102758 A (日立化成工業株式会社)2001.04.13, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 8-12 6-7
Y	JP 9-136943 A (大日本インキ化学工業株式会社)1997.05.27, 全文 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2003-20327 A (住友ベークライト株式会社)2003.01.24, 全文 (ファミリーなし)	7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.06.2004

国際調査報告の発送日

29.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	JP 2004-149577 A (松下電工株式会社)2004. 05. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-6, 8-12
A	JP 2003-128877 A (住友ベークライト株式会社)2003. 05. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 11-269355 A (太陽インキ製造株式会社)1999. 10. 05, 全文 & US 6177490 B1	1-12

REVISED  
VERSION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/62, H05K1/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/00-59/72, H05K1/03-1/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL, Derwent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-102758 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 April, 2001 (13.04.01), Full text (Family: none)	1-4, 8-12 6-7
Y	JP 9-136943 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 27 May, 1997 (27.05.97), Full text (Family: none)	6
Y	JP 2003-20327 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 24 January, 2003 (24.01.03), Full text (Family: none)	7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June, 2004 (14.06.04)

Date of mailing of the international search report

29 June, 2004 (29.06.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004723

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-149577 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Full text (Family: none)	1-6, 8-12
A	JP 2003-128877 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 11-269355 A (Taiyo Ink Seizo Kabushiki Kaisha), 05 October, 1999 (05.10.99), Full text & US 6177490 B1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 IntCl<sup>7</sup> C08G59/62, H05K1/03

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>7</sup> C08G59/00-59/72, H05K1/03-1/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 WPIL Derwent

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-102758 A (日立化成工業株式会社) 2001. 04. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 8-12 6-7
Y	JP 9-136943 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1997. 05. 27, 全文 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2003-20327 A (住友ベークライト株式会社) 2003. 01. 24, 全文 (ファミリーなし)	7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
 14. 06. 2004

国際調査報告の発送日  
 29. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 加賀 直人

4 J 9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	JP 2004-149577 A (松下電工株式会社)2004. 05. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-6, 8-12
A	JP 2003-128877 A (住友ベークライト株式会社)2003. 05. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 11-269355 A (太陽インキ製造株式会社)1999. 10. 05, 全文 & US 6177490 B1	1-12